

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-145078

⑫ Int. Cl. 5

C 07 D 401/04
 A 01 N 43/08
 43/10
 43/36
 43/40
 C 07 D 207/34
 405/04
 409/04

識別記号

2 0 7
 B
 B
 A
 C
 2 0 7
 2 0 7

府内整理番号
 8829-4C
 8930-4H
 8930-4H
 8930-4H
 8930-4H
 7019-4C
 8829-4C
 8829-4C

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ピロールジカルボン酸誘導体および除草剤

⑮ 特願 平2-265232

⑯ 出願 平2(1990)10月4日

⑰ 発明者 石川 弘道 神奈川県厚木市旭町5丁目40番12号

⑰ 発明者 森田 健 神奈川県平塚市高村203番地 高村団地16-708

⑰ 発明者 中村 俊基 神奈川県厚木市戸田2385番地 北興化学寮

⑰ 発明者 吉沢 裕和 神奈川県厚木市戸田2385番地 北興化学寮

⑰ 出願人 北興化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本石町4丁目4番20号

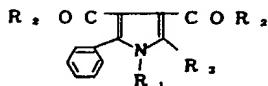
明細書

1. 発明の名称

ピロールジカルボン酸誘導体および除草剤

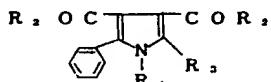
2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R₂はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、N_{R4}R₅（式中、R₄、R₅は同一または相異なるてもよい水素原子、低級アルキル基、2,6-ジエチルフェニル基を示す。）を示し、R₃はビリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。）で表わされるピロールジカルボン酸誘導体。

2) 一般式



(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R₂はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、N_{R4}R₅（式中、R₄、R₅は同一または相異なるてもよい水素原子、低級アルキル基、2,6-ジエチルフェニル基を示す。）を示し、R₃はビリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。）で表わされるピロールジカルボン酸誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

発明の目的

産業上の利用分野

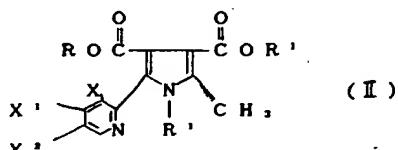
本発明は、新規なピロールカルボン酸誘導体に関する。より詳しくは、後記一般式(I)で表わされる新規なピロールジカルボン酸誘導体、なら

びに当該誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤に関するものである。したがって、本発明は化学工業ならびに農業、特に農薬製造分野で有用である。

従来の技術

これまで、後記一般式(Ⅰ)の化合物に近似化學構造を有する化合物はいくつか知られている。例えば、下記の(Ⅱ)式化合物がイギリス特許第2194788号公報、(Ⅲ)式化合物がイギリス特許第221480号公報などに開示され、これらの化合物が除草活性を有するとの記載がある。

(Ⅱ) 式化合物



(R、R'は独立してアルケニル基、アルキニル基あるいはハロゲン化アルキル基を示し、X、

基、ジアルキルホウ素基、アルキルカルボニル基を示す。)

しかしながら、本発明のビロールジカルボン酸誘導体はこれまでに文献に記載されておらず、新規化合物である。

発明が解決しようとする課題

本発明化合物に化学構造上近似の化合物、例えば2-メチル-5-ピリジルビロールカルボン酸誘導体は後記の試験例に示したとおり除草効果と薬害の点から除草剤として実用上必ずしも満足すべきものではない。

本発明はこれらの公知化合物に代わり、水稻用除草剤および畑作用除草剤としてより優れた除草活性と安全性を有する新規な除草剤を提供することにある。

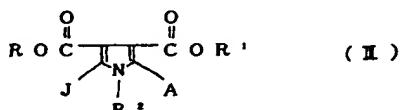
発明の構成

課題を解決するための手段

本発明者は、上記の目的を達成するために数多くのビロールジカルボン酸類を合成し、それらの有用性について競争検討した。その結果、後記

X'、X''はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、モノもしくはジアルコキシアルキル基、ジフルオロメトロキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、モノもしくはジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基を示し、R₂は水素原子、ヒドロキシメチル基、ジアルキルホウ素基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシアルキル基、アルキルオキシカルボニルチオ基、フェニルオキシカルボニルチオ基を示す。)

(Ⅲ) 式化合物



(RおよびR'は、おのおの独立してアルキル基、モノもしくはポリハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を示し、AはC₁～C₄アルキル基を示し、Jは窒素原子を含むヘテロ環を示し、R₂は水素原子、ヒドロキシメチル

ビロールジカルボン酸誘導体が文献未記載の新規化合物であり、高い除草活性と安全性を有し、上記目的を達成するものであることを見出した。

したがって、第1の本発明の要旨とするところは次の一般式(Ⅰ)



(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基、フェニル低級アルキル基を示し、R₂はヒドロキシル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、N_{R4} (式中、R₄、R₅は同一または相異なるてもよい水素原子、低級アルキル基、2、6-ジエチルフェニル基を示す。)を示し、R₃はピリジル基、チエニル基、フリル基、トリフルオロメチル基を示す。)で表わされるビロールジカルボン酸誘導体にある。

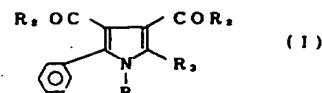
低級アルコキシ基のアルキル基および低級アルキル基とは直鎖状であっても分岐状であってよい。また、低級とは炭素数1～6を意味する。

また第2の本発明の要旨とするところは、上記一般式(I)のピロールジカルボン酸誘導体を活性成分として含有することを特徴とする除草剤にある。

次に本発明の一般式(I)の化合物の代表的な具体例を第1表に示す。

なお、本発明化合物Noは以下の実施例、試験例でも参照される。

第1表



置換基 化合物No	R ₁	R ₂	R ₃	物性値
1	-H	-OH		b.p. 177~180 °C
2	-H	-OCH ₃		b.p. 132~135 °C
3	-H	-OC ₂ H ₅		b.p. 175~178 °C
4	-H	-SC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5251
5	-H	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²³ 1.5303
6	-H	-NH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅		b.p. 230~234 °C
7	-H	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5224
8	-H	-S/C ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5264
9	-H	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²³ 1.5310

置換基 化合物No	R ₁	R ₂	R ₃	物性値
10	-H	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5237
11	-H	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5186
12	-CH ₃	-OH		b.p. 235~237 °C
13	-CH ₃	-OCH ₃		b.p. 114~116 °C
14	-CH ₃	-SCH ₃		b.p. 156~158 °C
15	-CH ₃	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5230
16	-CH ₃	-NH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅		n _D ²³ 1.5430
17	-CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²³ 1.5336
18	-CH ₃	-OCH ₃		b.p. 75~78 °C
19	-CH ₃	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5196
20	-C ₂ H ₅	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²³ 1.5402
21	-C ₂ H ₅ n	-N(CH ₃) ₂		n _D ²³ 1.5226

置換基 化合物No	R ₁	R ₂	R ₃	物性値
22	-C ₂ H ₅ i	-OC ₂ H ₅		n _D ²³ 1.5240
23	-C ₂ H ₅ n	-N(C ₂ H ₅) ₂		n _D ²³ 1.5410
24	-C ₂ H ₅	-SC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5364
25	-C ₂ H ₅ n	-NH ₂		n _D ²³ 1.5447
26	-CH ₂ - 	-OCH ₃		b.p. 104~106 °C
27	-CH ₂ - 	-SC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5341
28	-CH ₂ - 	-OC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5370
29	-CH ₂ - 	-SCH ₃		n _D ²³ 1.5352
30	-CH ₂ - 	-OCH ₃		n _D ²³ 1.5289
31	-CH ₂ - 	-NH ₂ C ₂ H ₅		n _D ²³ 1.5357
32	-CH ₂ CH ₂ - 	-OC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5366
33	-CH ₂ CH ₂ - 	-SC ₂ H ₅ n		n _D ²³ 1.5308

置換基 化合物No	R ₁	R ₂	R ₃	物性値
3.4	-CH ₂ CH ₂ -	-NH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅		n _D ²⁰ 1.5406
3.5	-CH ₂ CH ₂ -	-NHC ₆ H ₅		n _D ²⁰ 1.5387
3.6	-CH ₂ CH ₂ -	-SCH ₃		n _D ²⁰ 1.5360

作用

本発明の一般式(I)の化合物は、新規化合物である。そして、この一般式(I)の化合物は水田あるいは畑作地における各種雑草を防除するための活性成分として作用する。

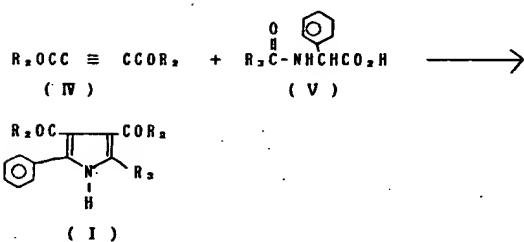
次に本発明化合物の製造法について説明する。

実施例 本発明化合物の製造法

第1の本発明による一般式(I)の化合物の製造は、次に説明する3つの方法、すなわち方法(A)、方法(B)、または方法(C)によって行い得る。

方法(A)

一般式(I)でR₁が水素原子でR₂が低級アルコキシ基の化合物(I)は、一般式(IV)で示されるアセチレンジカルボン酸エステル誘導体に一般式(V)で示されるN-アシルフェニルグリシン誘導体を反応させることにより製造できる。



(式中、R₃は前記と同じである。)

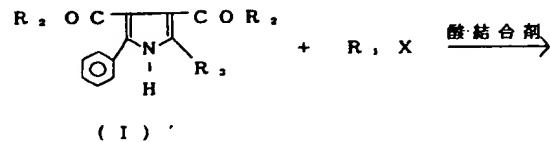
この環化反応は通常有機溶媒中で行う。使用できる溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、無水酢酸、無水プロピオン酸などのカルボン酸無水物などであり、好ましくは無水酢酸である。反応温度は通常室温から溶媒の沸点までであるが、好ましくは100°C以上である。

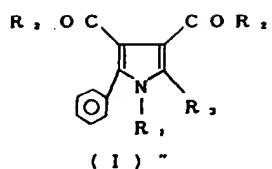
反応終了後は水とベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの有機溶媒を加えて目的物を分取し、溶媒を留去することによって本発明化合物を得ることができる。この方法による製造例を実施例1~2に示した。なお出発原料である(IV)式化合物は公知化合物であ

り、(V)式化合物は公知化合物または公知化合物と類似の方法、例えば、ケミカル・ペリヒテ(Chem. Ber.)第103巻、第2356頁~2367頁(1970年)に記載の製造法に準じ、対応するカルボン酸ハライドとフェニルグリシンとの反応により容易に製造できる。

方法(B)

一般式(I)でR₁が低級アルキル基、フェニル低級アルキル基でR₂が低級アルコキシの化合物(I)は方法(A)で得られた化合物(I)と低級アルキルハライドあるいはフェニル低級アルキルハライドとを反応させることにより製造できる。





(式中、R₁は前記と同じであり、Xはハロゲン原子を示す。)

この反応は通常有機溶媒中で行う。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素類、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエスチル類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどである。

酸結合剤としては、水素化ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、あるいはトリエチルアミン、ピリシンなどの有機塩基が使用できる。

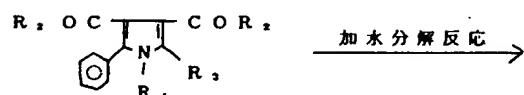
反応は室温でも進行するが、溶媒の沸点までの

範囲で加温することにより、反応時間を短縮できる。

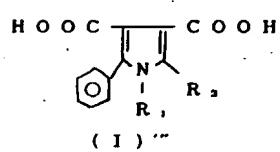
反応終了後は水とベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒を加えて目的物を分取し、溶媒を留去することによって、本発明化合物を得ることができる。方法(A)による製造例を実施例3~4に示した。

方法(C)

一般式(I)でR₁がヒドロキシル基、低級アルキルチオ基、N_{R₂}^{R₃ (R₂、R₃は前記と同じ)である化合物(I)''は方法(A)あるいは方法(B)により得た一般式(I)のR₁が低級アルコキシである化合物(I)'あるいは(I)''を加水分解すること、さらに加水分解物を酸ハロゲン化物(V)した後、低級アルキルメルカプタンあるいはアンモニア、低級アルキルアミン、2,6-ジエチルアニリンと反応させることにより製造できる。}

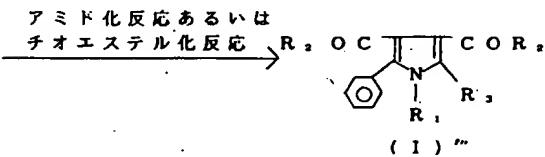
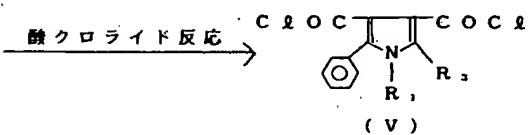


(I)'あるいは(I)''



((I)'), ((I)'')式中、R₁、R₂は前記と同じ、R₃は低級アルコキシ基を示す。)

((I)''式中、R₁、R₂は前記と同じ。)



((V)式中、R₁、R₂は前記と同じ。)

((I)''式中、R₁、R₂は前記と同じであり、R₃は低級アルキルチオ基、N_{R₂}^{R₃ (式中、R₂は前記と同じである。))}

この加水分解反応は通常有機溶媒中、水中あるいは水と有機溶媒の混合溶媒中で酸あるいはアルカリを使用して行う。使用できる溶媒としては、アルコール類、エーテル類、水などがある。使用できる酸としては、塩酸、硫酸などの無機酸類があり、また使用できるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがある。

処理法としては酸を用いて加水分解した場合は反応後ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒を加え、適宜水洗して目的物を分取し、溶媒を留去する。またアルカリを用いて加水分解した場合は、反応終了後、塩酸などの酸を加えて酸性とし、ベンゼン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒を加え、適宜水洗して目的物を分取し、溶媒を留去する。上記の酸クロライド反応は加水分解反応により得られる化合物(I)''のカ

ルボキシル誘導体と塩化チオニルなどとの反応により行い得る。この反応に使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類などがある。一般式 (V) の酸ハロゲン化物とアミン類あるいはチオール類とのアミド化反応あるいはチオエステル化反応は通常有機溶媒中で酸結合剤を用いて行う。使用できる溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素類、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などがある。

酸結合剤としてはトリエチルアミン、ビリジンなどの有機塩基が使用できる。

方法 (C) による製造例を実施例 5 ~ 6 に示した。

実施例 1 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-
-ピロール-3, 4-ジカルボン酸ジ
メチルエステル(化合物No 2)の製造
(方法(A))

アセチレンカルボン酸ジメチルエステル 7.1 g と N-ニコチノイルフェニルグリシン 1.2

にて精製すると無色油状物となり、 $n_{D}^{20} = 1.5186$ を示した。

実施例 3 1-ベンジル-2-(3-ピリジル)-
-5-フェニル-3, 4-ジカルボン
酸ジメチルエステル(化合物No 26)
の製造(方法(B))

実施例 1 で得た 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-3, 4-ジカルボン酸ジメチルエステル(化合物No 2) 6.7 g とベンジルクロライド 2.6 g をジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、水素化ナトリウム 500 mg を加え、80°C にて 2 時間攪拌した。冷却後、トルエンと水を加え、有機層を分取した。水洗後、減圧にて溶媒を留去すると標記化合物が淡褐色油状物として 8.0 g 得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製すると白色結晶となり、融点 104 - 106°C を示した。

8 g および無水酢酸 150 ml の混合物を 140°C で 1 時間攪拌した。冷却後、無水酢酸を減圧下に留去し、トルエンと水を加え、有機層を分取した。水洗後、減圧下にて溶媒を留去すると標記化合物が褐色油状物として 10.0 g 得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製すると白色結晶となり、融点 132 - 135°C を示した。

実施例 2 2-トリフルオロメチル-5-フェニル-
-ピロール-3, 4-ジカルボン酸
ジメチルエステル(化合物No 11)の
製造(方法(A))

アセチレンカルボン酸ジメチルエステル 7.1 g と N-トリフルオロアセチルフェニルグリシン 1.2, 4 g および無水酢酸 150 ml の混合物を 140°C で 2 時間攪拌した。冷却後、無水酢酸を減圧下に留去し、トルエンと水を加え、有機層を分取した。水洗後、減圧下にて溶媒を留去すると標記化合物が褐色油状物として 12.9 g 得られた。これをシリカゲルクロマトグラフィー

実施例 4 1-メチル-2-(2-チエニル)-
-5-フェニル-3, 4-ジカルボン酸
ジメチルエステル(化合物No 18)の
製法(方法(B))

方法 (A) により製造した 2-(2-チエニル)-5-フェニル-3, 4-ジカルボン酸ジメチルエステル(化合物No 10) 6.8 g とヨウ化メチル 3.0 g と炭酸カリ 3.0 g およびジメチルスルホキシド 100 ml の混合物を 60°C で 3 時間攪拌した。冷却後、水とトルエンを加え、有機層を分取した。水洗後、減圧にて溶媒を留去すると標記化合物が淡褐色油状物として 6.5 g 得られた。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製すると白色結晶となり、融点 75 - 78°C を示した。

実施例 5 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-
-ピロール-3, 4-ジカルボン酸
(化合物No 1)の製法(方法(C))

実施例 1 で製造した 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-ピロール-3, 4-ジカルボン酸ジ

メチルエステル（化合物No 2）6.7 g、水酸化ナトリウム 2.0 g、エタノール 5.0 mLと水 5.0 mLの混合物を 70°Cで 1 時間攪拌した。冷却後、水 5.0 mL、クロロホルム 100 mLを加え、次いで 1 規定塩酸 5.5 mLで酸性とした。クロロホルム層を分取し、減圧にて溶媒を留去すると標記化合物が白色結晶として 6.0 g 得られた。これをヘキサン、アセトン混合溶媒で再結晶すると、融点 177 - 180°Cを示した。

実施例 6 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-1H-ビロール-3,4-ジ(N-2,6-ジエチルフェニル)カルボキサミド（化合物No 6）の製造（方法(C)）

実施例 5 で製造した 2-(3-ピリジル)-5-フェニル-ビロール-3,5-ジカルボン酸（化合物No 1）6.2 g と 塩化チオニル 8 g、触媒量のピリジンおよびベンゼン 100 mL の混合物を 60 ~ 70°Cで 1 時間攪拌した。冷却後、過剰の 塩化チオニルとベンゼンを 減圧下に留去し

ナイト、クレー、モンモリロナイト、タルク、珪藻土、雲母、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、リン灰石、ホワイトカーボン、消石灰、珪砂、硫酸、尿素など）、植物質粉末（大豆粉、小麦粉、木粉、タバコ粉、デンブン、結晶セルロースなど）、高分子化合物（石油樹脂、ポリ塩化ビニル、ケトン樹脂、ダンマルガムなど）、アルミナ、ケイ酸塩、糖重合体、高分散性ケイ酸、ワックス類などが挙げられる。また、液体担体としては、水、アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロビルアルコール、iso-ブロビルアルコール、ブタノール、エチレンギリコール、ベンジルアルコールなど）、芳香族炭化水素類（トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルメタン、クロルエチレン、モノクロルベンゼン、トリクロルフルオルメタン、ジクロルフルオルメタンなど）、エーテル類（エチルエーテル、エチレンオキシド、ジオキサン、テトラヒド

た。この残渣と 2,6-ジエチルアニリン 6.0 g、トリエチルアミン 4.1 g、クロロホルム 100 mL の混合物に氷水冷下 3°Cにて滴下した。滴下後、室温下で 1 時間攪拌した。この後、水 100 mL を加えてクロロホルム層を分取した。水洗後、減圧下にて溶媒を留去すると標記化合物が淡黄色結晶として 11.0 g 得られた。これをトルエン、アセトン混合溶媒で再結晶すると白色結晶となり、融点 230 - 234°Cを示した。

（実施例）除草剤の製剤化方法

第 2 の本発明の除草剤は、前記した一般式(I)の化合物を慣用の処方により、乳剤、水和剤、液剤、フロアブル（ゾル）剤、粉剤、ドリフトレス（DL）粉剤、粒剤、微粒剤、錠剤などの適宜の形態として調製できる。ここに使用される担体としては、農園芸用薬剤に常用されるものならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。例えば、これら担体としては、鉱物質粉末（カオリン、ベント

ロフランなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、イソホロンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンギリコールアセテート、酢酸アミルなど）、酸アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリルなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、アルコールエーテル類（エチレンギリコールモノメチルエーテル、エチレンギリコールモノエチルエーテルなど）、脂肪族または脂環式炭化水素類（n-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、工業用ガソリン（石油エーテル、ソルベントナフサなど）、石油留分（パラフィン類、灯油、軽油など）などが挙げられる。

また、乳剤、水和剤、フロアブル剤などの製剤に際して、乳化、分散、可溶化、潤滑、発泡、潤滑、拡張などの目的で各種の界面活性剤（または乳化剤）が使用される。このような界面活性剤と

しては、非イオン型（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなど）、陰イオン型（アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルホサクシネート、アルキルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート、アリールスルホネートなど）、陽イオン型（アルキルアミン類（ラウリルアミン、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドなど）、ポリオキシエチレンアルキルアミン類）、両性型（カルボン酸（ベタイン型）、硫酸エステル塩など）などが挙げられるが、もちろんこれらの例示のみに限定されるものではない。

また、これらのほかにポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、アラビアゴム、ポリビニルアセテート、ゼラチン、アルギン酸ソーダ、トラガカントゴムなどの各種補助剤を使用することができる。

本発明においては、前記した各種製剤を製造す

として製剤化する方法について以下の実施例7～10をもって説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、他の種々の添加物と任意の割合で混合でき、また前述のような他の除草剤などを任意の割合で混合し製剤化することもできる。

なお、化合物Noは、前記の第1表に示したものであり、また実施例中で部とは、すべて重量部を示す。

実施例7（粒剤）

化合物No1の化合物 1部、ラウリルサルフェート 1部、リグニンスルホン酸カルシウム 1部、ベントナイト 30部および白土 67部に水 15部を加えて混練機で混練した後、造粒機で造粒し、流動乾燥機で乾燥して、活性成分1%を含む粒剤を得る。

実施例8（水和剤）

化合物No2の化合物 15部、ホワイトカーボン 15部、リグニンスルホン酸カルシウム 3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

るに際して、本発明化合物を0.001%～95%（重量%：以下同じ）、好ましくは、0.01%～90%の範囲で含有するように製剤化することができる。例えば、通常、粉剤、DL粉剤、微粉剤（F）の場合は、0.01%～5%，粒剤の場合は、0.01%～10%，水和剤、乳剤、液剤の場合は、1%～75%の範囲で含有できる。

このように調製された製剤は、例えば、粒剤の場合は、そのまま土壤表面、土壤中または水中に活性成分量として10アール当たり0.3g～300g程度の範囲で散布すればよい。水和剤、乳剤およびゾル剤などの場合は、水または適当な溶剤に希釈し、活性成分量として10アール当たり0.3～300g程度の範囲で散布すればよい。

また本発明化合物を除草剤として使用するに際して、既知の除草剤、殺虫剤あるいは植物調節剤などと混用して適用性の拡大を図ることができ、また場合によっては、相乗効果を期待することもできる。

前記した一般式（I）の本発明化合物を除草剤

2部、珪藻土 5部およびクレー 60部を粉碎混合機で均一に混合して、活性成分15%を含む水和剤を得る。

実施例9（乳剤）

化合物No19の化合物 20部、ソルボール700H（東邦化学工業株式会社製乳化剤）20部、およびキシレン 60部を混合して、活性成分20%を含む乳剤を得る。

実施例10（粉剤）

化合物No26の化合物 0.5部、無水珪酸微粉末 0.5部、ステアリン酸カルシウム 0.5部、クレー 50部およびタルク 48.5部を均一に混合粉碎して、活性成分0.5%を含む粉剤を得る。

発明の効果

一般式（I）の本発明化合物は、既知の類似化合物に比較し、優れた除草活性と安全性を有する。

すなわち、本発明化合物は、ヒエ、ホタルイ、ヘラオモダカ、コナギ、アゼナ、キカシグサなど

の水田雑草に対して幅広く作用して、これらの雑草に対して 10 アール当たり活性成分として、50 g の施用量の処理で多くの雑草をほぼ完全に除草することができる。また、メヒシバ、エノコログサ、シロザ、イヌビュ、イヌタデなどの各種の畠地雑草に対しても、10 アール当たり活性成分として 100 g の施用量の処理でほぼ完全に除草することができる。しかも水稻、ダイズ、トウモロコシ、ピート、ナタネ、コムギなどの有用作物には薬害を与えない。その上、人畜毒性や魚毒性もない。したがって、安全に使用できる。

一般式 (I) の本発明化合物の除草活性を例証するために試験例 1 乃至 2 を示す。

試験例 1 水田雑草に対する除草効果試験および移植水稻に対する薬害試験

1 / 5000 アールの大きさのワグネルポットに水稻土壌（沖積壤土）をつめ、その表層部にヒエ、ホタルイ、ヘラオモダカ、コナギ、アゼナおよびキカシグサの種子を各 50 粒ずつ均一に播種した。播種 1 日後に灌水し、水深を 2 cm に保つ

た。播種 3 日後に水稻の 2・5 莢期苗を 1 株 2 本植えでポット当たり 3 枝移植した。水稻移植 1 日後に実施例 9 に準じて調整した乳剤を水で希釈し、ポット当たり 10 ml (活性成分の使用量換算で 10 アール当たり 50 g 相当) を滴下した。

本試験は 1 薬液濃度区当たり 2 連続で行い、薬剤処理 30 日後に以下に示す評価の指標に基づいて、除草効果および水稻の薬害程度を調査した。その結果は第 2 表のとおりである。

除草効果の評価値		除草率 (%)
5		100%
4		80 ~ 100% 未満
3		60 ~ 80 "
2		40 ~ 60 "
1		20 ~ 40 "
0		20 "

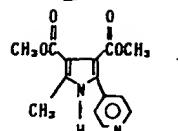
薬害の評価値		薬害程度
5		枯死
4		薬害大
3		リ中
2		リ小
1		リ僅小
0		リ無

第 2 表

供試 化合物 No.	除草効果						水稻 の 薬害
	ヒエ	お野菜	ヘラオモダカ	コナギ	アゼナ	キカシグサ	
1	5	4	4	4	5	4	0
2	5	4	5	4	4	4	0
3	5	4	5	5	5	4	0
4	5	5	4	5	5	4	0
5	5	4	4	4	4	4	0
6	5	5	4	5	4	4	0
7	5	4	4	5	5	5	0
8	5	5	5	5	4	4	0
9	4	4	5	5	4	3	0
10	5	4	4	4	4	4	0
11	5	4	4	4	4	4	0
12	5	5	5	4	4	4	0
13	5	5	5	4	4	3	0
14	5	5	4	4	4	4	0
15	5	5	5	4	4	4	0
16	5	5	5	5	4	4	0
17	5	5	4	4	4	4	0
18	5	5	4	4	4	4	0
19	5	5	5	5	4	4	0
20	5	5	5	4	4	4	0

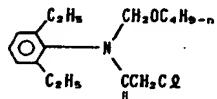
供試 化合物 No	除草効果						水稻 の 葉害
	ヒエ	オクラ	ハラモチカ	コナギ	アサガホ	ホウズキ	
21	5	5	4	4	4	4	0
22	5	5	4	5	4	4	0
23	5	4	4	4	4	4	0
24	5	5	5	4	4	4	0
25	5	4	4	4	4	4	0
26	5	5	5	4	4	4	0
27	5	5	5	4	4	4	0
28	5	5	5	4	4	4	0
29	5	5	5	4	4	4	0
30	5	5	5	4	4	4	0
31	5	4	4	4	4	4	0
32	5	4	4	4	3	3	0
33	4	3	4	4	4	3	0
34	5	5	4	4	4	4	0
35	5	4	5	4	4	3	0
36	5	3	4	4	4	3	0
比較薬剤A	3	3	2	2	3	3	3
比較薬剤B	4	4	4	3	3	3	3

比較薬剤A:



(イギリス特許第2194788号公報記載の化合物)

比較薬剤B:



(一般名: ブタクロール)

試験例2 烟作雑草に対する除草効果および作物に対する葉害試験

1) 雜草に対する除草効果試験

1/5000アールの大きさの素焼製ポットに畑土壤（沖積壤土）をつめ、表層1cmの土壤とメビシバ、エノコログサ、シロザ、イヌビュ、イヌタデの各種雑草種子それぞれ50粒を均一に混和し、表層を軽く押圧した。播種2日後に実施例9に準じて調製した乳剤を水で希釈し、10アール当り100ℓの処理薬剤（活性成分量で10アール当り100g相当）を土壤表面に噴霧した。

本試験は1液液濃度区当り2連制で行い、薬剤処理30日後に除草効果を試験例1と同様の評価の指標に基づいて調査した。

2) 作物に対する葉害試験

1/10,000アールの素焼製ポットに畑土壤（沖積壤土）をつめ、各作物の種子（ダイズ5粒、トウモロコシ5粒、ピート10粒、ナタネ10粒およびコムギ10粒をそれぞれ別のポット

に播種し、表層を軽く押圧した。播種1日後に実施例9に準じて調製した乳剤を水で希釈し、10アール当り100ℓの処理薬剤（活性成分量で10アール当り100g相当）を土壤表面に噴霧した。

本試験は1液液濃度区当り2連制で行い、薬剤処理30日後に各作物に対する葉害程度を、試験例1と同様の評価の指標に基づいて調査した。その結果は第3表のとおりである。

第3表

供試 化合物No	烟作雑草に対する除草効果					作物に対する薬害				
	メヒシバ	エゴロク	シロザ	イヌビュ	イヌタテ	タイズ	トウモロコシ	ビート	ナタネ	コムギ
1	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
2	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
3	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
4	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
5	5	5	5	5	4	0	0	0	0	0
6	4	5	5	5	5	0	0	0	0	0
7	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
8	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
9	4	4	5	5	5	0	0	0	0	0
10	5	4	5	5	5	0	0	0	0	0
11	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
12	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
13	5	5	5	5	5	0	0	0	1	0
14	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
15	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0
16	5	5	5	5	5	0	0	0	1	0
17	5	5	5	5	5	1	0	0	0	0
18	5	4	4	5	5	0	0	0	0	0
19	5	5	5	5	5	1	0	0	1	0
20	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
21	5	5	4	5	4	0	0	0	0	0
22	4	5	4	4	4	0	0	0	0	0
23	4	4	4	4	5	0	0	0	0	0

供試 化合物No	烟作雑草に対する除草効果					作物に対する薬害				
	メヒシバ	エゴロク	シロザ	イヌビュ	イヌタテ	タイズ	トウモロコシ	ビート	ナタネ	コムギ
24	5	5	5	4	5	0	0	0	1	0
25	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
26	5	5	5	5	5	1	0	0	1	0
27	5	4	4	4	5	1	0	0	0	0
28	5	5	5	5	4	0	0	0	1	0
29	5	5	5	4	4	1	0	0	1	0
30	5	4	5	4	4	0	0	0	0	0
31	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0
32	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0
33	4	3	4	4	4	0	0	0	0	0
34	5	4	4	4	5	0	0	0	0	0
35	5	5	5	4	5	1	0	0	0	0
36	5	5	5	4	5	1	0	0	0	0
比較薬剤A	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3
比較薬剤C	4	3	4	4	4	2	0	1	3	2

比較薬剤Aは第2表と同一である。

